

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 198 20 756 C 1

⑤1 Int. Cl.⁶:
B 26 F 1/26
C 25 F 3/02
// H01P 1/20, B01J
32/00, 35/04

②1 Aktenzeichen: 198 20 756.5-26
②2 Anmeldetag: 8. 5. 98
④3 Offenlegungstag: -
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 11. 11. 99

DE 198 20 756 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

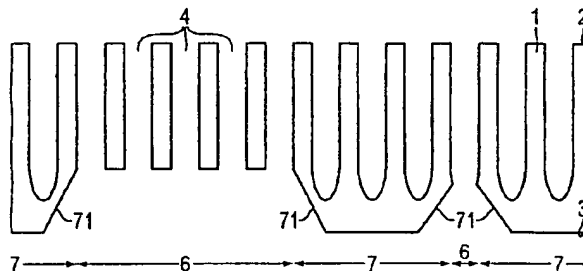
⑦3 Patentinhaber:
Siemens AG, 80333 München, DE

⑦2 Erfinder:
Lehmann, Volker, Dipl.-Ing. Dr., 80689 München,
DE; Reisinger, Hans, Dipl.-Phys. Dr., 82031
Grünwald, DE; Wendt, Hermann, Dipl.-Phys. Dr.,
85630 Grasbrunn, DE; Stengl, Reinhard, Dipl.-Phys.
Dr., 86391 Stadtbergen, DE; Lange, Gerrit,
Dipl.-Phys. Dr., 81373 München, DE; Ottow, Stefan,
Dr.rer.nat., 24114 Kiel, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 42 02 454 C1

⑤4 Perforiertes Werkstück und Verfahren zu dessen Herstellung

⑤7 Ein Substrat aus Silizium weist einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich auf. In dem ersten Bereich sind durchgehende Poren vorgesehen. In dem zweiten Bereich sind Poren vorgesehen, die das Substrat nicht durchqueren. Die Herstellung des Werkstücks erfolgt mit Hilfe elektrochemischen Ätzens der Poren, Bedecken der gesamten Oberfläche des Substrats mit einer Maskenschicht, die auf der Rückseite des Substrats photolithographisch strukturiert wird und durch Freitätzen der Böden der Poren im zweiten Bereich, vorzugsweise mit KOH.



DE 198 20 756 C 1

Für verschiedene technische Anwendungen werden perforierte Werkstücke, insbesondere als preiswerte optische oder mechanische Filter mit Porendurchmessern im Mikrometer- oder Submikrometer-Bereich benötigt. Solche Anwendungen sind unter anderem isoporöse Membranen, rückspülbare Filter, Laminisatoren, Katalysatorträger, Reagenzienträger, Elektroden für Batterien und Brennstoffzellen, Düsenplatten, Röhrengitter oder Filter für elektromagnetische Wellen wie zum Beispiel Licht oder Mikrowellen.

Aus DE 42 02 454 C1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines perforierten Werkstückes bekannt, mit dem Porendurchmesser in diesem Bereich herstellbar sind. Bei diesem Verfahren wird in einer ersten Oberfläche eine Substratscheibe aus n-dotiertem einkristallinem Silizium durch elektrochemisches Ätzen Löcher senkrecht zur ersten Oberflächen gebildet, so daß eine strukturierte Schicht entsteht. Das elektrochemische Ätzen erfolgt in einem fluoridhaltigen Elektrolyten, in dem das Substrat als Anode verschaltet ist. Bei Erreichen einer Tiefe der Löcher, die im wesentlichen der Dicke des fertigen Werkstücks entspricht, werden die Prozessparameter so geändert, daß der Querschnitt der Löcher wächst und die strukturierte Schicht als Plättchen, aus dem das Werkstück gebildet wird, abgelöst wird.

Da zur Herstellung erforderlich ist, daß benachbarte Löcher zusammenwachsen, entspricht die Form des hergestellten perforierten Werkstücks der Form der Substratscheibe. Das perforierte Werkstück ist dabei durchgehend bis zum Rand mit Poren durchsetzt. Dadurch wird die mechanische Festigkeit des perforierten Werkstücks begrenzt.

Der Erfindung liegt das Problem zugrunde, ein perforiertes Werkstück sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung anzugeben, das eine erhöhte mechanische Festigkeit aufweist.

Dieses Problem wird erfindungsgemäß gelöst durch ein perforiertes Werkstück gemäß Anspruch 1 sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung gemäß Anspruch 4. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung gehen aus den übrigen Ansprüchen hervor.

Das Werkstück weist ein Substrat aus Silizium auf, in dem ein erster Bereich und ein zweiter Bereich vorgesehen sind. In dem ersten Bereich durchqueren Poren das Substrat von einer ersten Hauptfläche zu einer zweiten Hauptfläche. In dem ersten Bereich ist das Werkstück perforiert. In einem zweiten Bereich sind Poren vorgesehen, die ausgehend von der ersten Hauptfläche sich in das Substrat hinein erstrecken, das Substrat jedoch nicht durchqueren. Dadurch ist unterhalb der Poren in dem zweiten Bereich massives Substratmaterial vorhanden, das die Stabilität des perforierten Werkstücks erhöht. Dadurch ist das perforierte Werkstück mit geringerer Gefahr der Zerstörung montierbar.

Die Dicke des Substrats in Richtung der Tiefe der Poren ist vorzugsweise in dem zweiten Bereich größer als in dem ersten Bereich.

Durch Vorsehen mehrerer erster Bereiche lassen sich insbesondere für die Anwendung als Katalysator oder Reagenzienträger verschiedene Filterbereiche definieren.

Für die Montage des perforierten Werkstücks ist es vorteilhaft, den zweiten Bereich ringförmig vorzusehen und den ersten Bereich innerhalb des zweiten Bereichs anzuordnen. In diesem Fall wirkt der massive Rand im zweiten Bereich als Rahmen für das perforierte Werkstück.

Vorzugsweise wird das perforierte Werkstück unter Verwendung elektrochemischen Ätzens hergestellt. Dazu werden in einer ersten Hauptfläche eines Substrats aus Silizium durch elektrochemisches Ätzen Poren erzeugt, deren Tiefe geringer als die Dicke des Substrats ist. Die erste Hauptfläche

und die Oberfläche der Poren sowie eine zweite Hauptfläche, die der ersten Hauptfläche gegenüberliegt wird mit einer Maskenschicht versehen. Die Maskenschicht wird im Bereich der zweiten Hauptfläche so strukturiert, daß die zweite Hauptfläche in dem ersten Bereich freigelegt wird. Unter Verwendung einer strukturierten Maskenschicht als Ätzmaske wird das Substrat anschließend im Bereich der freigelegten zweiten Hauptfläche mindestens bis zum Boden der Poren geätzt. Anschließend wird die Maskenschicht entfernt, so daß die im ersten Bereich angeordneten Poren das Substrat von der ersten Hauptfläche zur zweiten Hauptfläche durchqueren.

Die Maskenschicht wird vorzugsweise aus Si_3N_4 oder SiO_2 gebildet.

Das Ätzen des Substrats zur Bildung der durchgehenden Poren im ersten Bereich erfolgt vorzugsweise mit KOH. Dadurch ergibt sich für den zweiten Bereich im Bereich der zweiten Hauptfläche ein Randbereich mit einer Oberfläche mit einer $\langle 111 \rangle$ -Orientierung.

Die elektrochemische Ätzung erfolgt vorzugsweise in einem fluoridhaltigen, sauren Elektrolyten, wobei das Substrat als Anode einer Elektrolysezelle verschaltet ist. Da das Substrat als Anode geschaltet ist, bewegen sich Minoritätsladungsträger in dem Silizium zu der mit dem Elektrolyten in Kontakt stehenden ersten Hauptfläche. Dort bildet sich eine Raumladungszone aus. Da die Feldstärke im Bereich von Vertiefungen in einer Oberfläche stets größer ist als außerhalb davon, bewegen sich die Minoritätsladungsträger bevorzugt zu solchen Vertiefungen, die mit statistischer Verteilung in jeder Oberfläche vorhanden sind. Dadurch kommt es zu einer Strukturierung der ersten Hauptfläche. Je tiefer eine anfänglich kleine Unebenheit durch die Ätzung wird, desto mehr Minoritätsladungsträger bewegen sich wegen der vergrößerten Feldstärke dorthin und desto stärker wird der Ätzangriff an dieser Stelle. Die Löcher wachsen im Substrat in der kristallographischen $\langle 100 \rangle$ -Richtung.

Vorzugsweise wird ein Elektrolyt mit einer Konzentration zwischen 2 Gewichtsprozent HF und 10 Gewichtsprozent HF verwendet. Bei der elektrochemischen Ätzung wird dann eine Spannung zwischen 1,5 Volt und 3 Volt angelegt. Dadurch ergeben sich Poren 20 μm . Bei einer Substrate Dotierung von 5 Ωcm beträgt der Durchmesser der Löcher vorzugsweise 2 μm .

Zur Einstellung der Stromdichte im Substrat ist es vorteilhaft, die zweite Hauptfläche des Substrats beim elektrochemischen Ätzen zu beleuchten.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels, das in den Figuren dargestellt ist, näher erläutert.

Fig. 1 zeigt einen Schnitt durch ein Substrat, das von einer ersten Hauptfläche ausgehende Poren aufweist.

Fig. 2 zeigt den Schnitt durch das Substrat nach Strukturierung einer Maskenschicht zur Definition von ersten Bereichen und zweiten Bereichen.

Fig. 3 zeigt den Schnitt durch das Substrat nach Ätzung des Substrates bis zum Boden der Poren.

Fig. 4 zeigt den Schnitt durch das Substrat nach Entfernen der Maskenschicht.

Fig. 5 zeigt eine Aufsicht auf das in Fig. 4 dargestellte Werkstück.

Ein Substrat 1 aus n-dotiertem, einkristallinem Silizium mit einem spezifischen Widerstand von 5 Ωcm ist an einer ersten Hauptfläche 2 mit einer Oberflächentopologie versehen. Die Oberflächentopologie umfaßt in regelmäßigen Abständen angeordnete Vertiefungen, die unter Verwendung photolithographischer Prozeßschritte durch eine alkalische Ätzung hergestellt werden. Alternativ kann die Oberflächentopologie durch lichtinduzierte, elektrochemische

Ätzung gebildet werden.

Die erste Hauptfläche 2 des Substrats 1 wird mit einem fluoridhaltigen, sauren Elektrolyten in Kontakt gebracht. Der Elektrolyt weist eine Flußsäurekonzentration von 2 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 Gewichtsprozent auf. Dem Elektrolyten kann ein Oxidationsmittel, zum Beispiel Wasserstoffsuperoxid, zugesetzt werden, um die Entwicklung von Wasserstoffbläschen auf der ersten Hauptfläche 2 des Substrats 1 zu unterdrücken.

Das Substrat 1 wird als Anode verschaltet. Zwischen das Substrat 1 und den Elektrolyten wird eine Spannung von 1,5 bis 5 Volt, vorzugsweise 3 Volt, angelegt. Das Substrat 1 wird von einer zweiten Hauptfläche 3, die der ersten Hauptfläche 2 gegenüberliegt, her mit Licht beleuchtet, so daß eine Stromdichte von 10 mA pro cm² eingestellt wird. Ausgehend von den Vertiefungen werden bei der elektrochemischen Ätzung Poren 4 erzeugt, die senkrecht zur ersten Hauptfläche 2 verlaufen (siehe Fig. 1). Nach einer Ätzzeit von 4,5 Stunden erreichen die Poren 4 eine Tiefe von 300 µm gemessen von der ersten Hauptfläche 2 in Richtung der Porentiefe und einen Durchmesser von 2 µm. Der Abstand benachbarter Poren 4 beträgt 4 µm.

Durch CVD-Abscheidung wird eine Maskenschicht 5 aus Siliziumnitrid in einer Dicke von 100 nm gebildet. Die Maskenschicht 5 bedeckt sowohl die erste Hauptfläche 2 als auch die zweite Hauptfläche 3 als auch die Oberfläche der Poren 4.

Mit Hilfe einer photolithographisch erzeugten Maske (nicht dargestellt) und einer Plasmaätzung mit CF₄, O₂ wird die Maskenschicht 5 im Bereich der zweiten Hauptfläche 3 strukturiert (siehe Fig. 2). Dadurch werden erste Bereiche 6 und zweite Bereiche 7 definiert. In den ersten Bereichen 6 wird die zweite Hauptfläche 3 freigelegt. In den zweiten Bereichen 7 ist die zweite Hauptfläche 3 von der Maskenschicht 5 weiterhin bedeckt. Die erste Hauptfläche 2 und die Oberfläche der Poren 4 ist ebenfalls von der Maskenschicht 5 vollständig bedeckt.

Durch eine Ätzung mit KOH mit einer Konzentration von 50 Gewichtsprozent wird anschließend das Substrat 1 mindestens bis zum Boden der Poren 4 geätzt. Die Ätzung des Substrats 1 erfolgt bis in eine Tiefe gemessen von der zweiten Hauptfläche 3 von 350 µm bei einer Substratdicke von 625 µm. Dadurch wird in den ersten Bereichen 6 im Bereich des Bodens der Poren 4 die Oberfläche der Maskenschicht 5 freigelegt (siehe Fig. 3). Bei der Ätzung mit KOH erfolgt der Ätzangriff entlang kristallographischen Vorzugsrichtungen, so daß sich am Rand der zweiten Bereiche 7 Randbereiche 71 bilden, die eine Oberfläche mit <111>-Orientierung aufweisen.

Durch Entfernen der Maskenschicht 5 mit 50 Gewichtsprozent HF entsteht ein perforiertes Werkstück, das in den ersten Bereichen 6 durchgehende Poren 4 aufweist (siehe Fig. 4). Dem ersten Bereich 6 benachbart sind die zweiten Bereiche 7, in denen die Poren das Substrat 1 nicht durchqueren. Die zweiten Bereiche 7 geben dem perforierten Werkstück Stabilität.

In unterschiedlichen Bereichen des perforierten Werkstücks weisen die ersten Bereiche 6 unterschiedliche Formen auf (siehe Aufsicht in Fig. 5). Die ersten Bereiche 6 können großflächig, zum Beispiel rechteckig oder quadratisch, mit einer Vielzahl von Poren, länglich mit einer Reihe Poren oder quadratisch mit nur einer Pore gestaltet sein. Der erste Bereich 6 ist dabei bedingt durch die Ätzung mit KOH zur Freilegung der Böden der Poren 4 im ersten Bereich 6 von dem Randbereich 71 eines der zweiten Bereiche 7 umgeben. Die geometrische Form der zweiten Bereiche 7 wird entsprechend den Anforderungen an die Stabilität gewählt. Sie entspricht insbesondere Stegen, einem Gitter, einzelnen

Fenstern, einem Ritzrahmen oder Identifizierungsmerkmalen.

Die Maskenschicht 5 kann alternativ durch thermische Oxidation aus SiO₂ gebildet werden.

Patentansprüche

1. Perforiertes Werkstück,

- bei dem ein Substrat (1) aus Silizium, das einen ersten Bereich (6) und einen zweiten Bereich (7) aufweist, vorgesehen ist,
- bei dem in dem ersten Bereich (6) Poren (4) vorgesehen sind, die das Substrat (1) von einer ersten Hauptfläche (2) zu einer zweiten Hauptfläche (3) durchqueren,
- bei dem in dem zweiten Bereich (7) Poren vorgesehen sind, die sich ausgehend von der ersten Hauptfläche (2) in das Substrat (1) hinein erstrecken, das Substrat (1) jedoch nicht durchqueren.

2. Werkstück nach Anspruch 1, bei dem der zweite Bereich (7) im Bereich der zweiten Hauptfläche (3) einen Randbereich (71) mit einer Oberfläche mit <111>-Orientierung aufweist.

3. Werkstück nach Anspruch 1 oder 2,

- bei dem die Tiefe der Poren (4) im ersten Bereich (6) und im zweiten Bereich (7) im wesentlichen gleich ist,
- bei dem das Substrat (1) in dem zweiten Bereich (7) in Richtung der Porentiefe dicker ist als in dem ersten Bereich (6).

4. Verfahren zur Herstellung eines perforierten Werkstücks,

- bei dem in einer ersten Hauptfläche (2) eines Substrats (1) aus Silizium durch elektrochemisches Ätzen Poren (4) erzeugt werden, deren Tiefe geringer als die Dicke des Substrats (1) ist,
- bei dem die erste Hauptfläche (2), die Oberfläche der Poren (4) und eine der ersten Hauptfläche (2) gegenüberliegende zweite Hauptfläche (3) mit einer Maskenschicht (5) versehen wird,
- bei dem die Maskenschicht (5) im Bereich der zweiten Hauptfläche (3) so strukturiert wird, daß die zweite Hauptfläche (3) in einem ersten Bereich (6) freigelegt wird,
- bei dem unter Verwendung der strukturierten Maskenschicht als Ätzmaske das Substrat (1) mindestens bis zum Boden der Poren (4) geätzt wird,
- bei dem die Maskenschicht (5) entfernt wird, so daß die im ersten Bereich (6) angeordneten Poren (4) das Substrat (1) von der ersten Hauptfläche (2) zur zweiten Hauptfläche (3) durchqueren.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die Maskenschicht (5) aus Si₃N₄ gebildet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, bei dem das Ätzen des Substrats (1) mit KOH erfolgt:

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, bei dem die elektrochemische Ätzung in einem fluoridhaltigen, sauren Elektrolyten erfolgt, wobei das Substrat als Anode einer Elektrolysezelle verschaltet ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7,

- bei dem ein fluoridhaltiger, saurer Elektrolyt verwendet wird mit einer Konzentration zwischen 2 Gewichtsprozent Flußsäure und 10 Gewichtsprozent Flußsäure,
- bei dem beim elektrochemischen Ätzen eine Spannung zwischen 1,5 Volt und 3 Volt angelegt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, bei dem die zweite Hauptfläche (3) des Substrats (1) beim elektrochemischen Ätzen zur Einstellung der Stromdichte im Substrat (1) beleuchtet wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig1

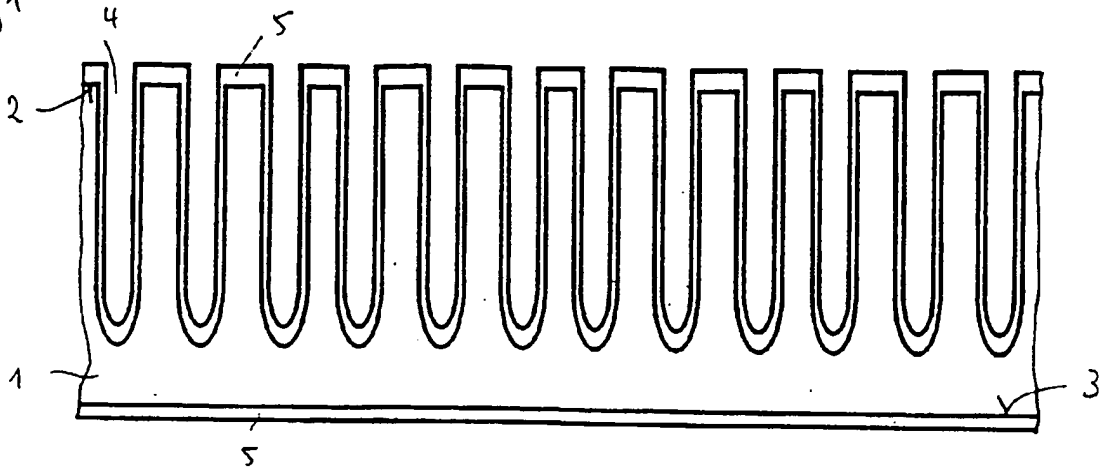


Fig2

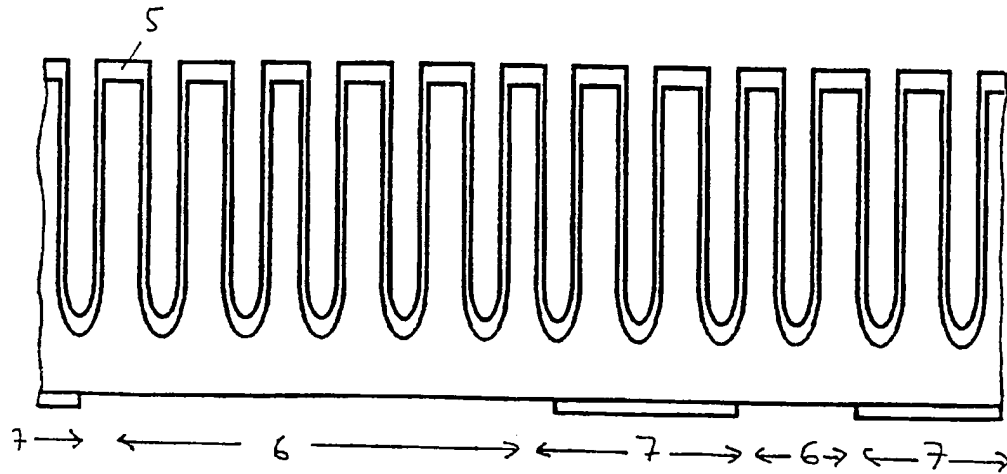
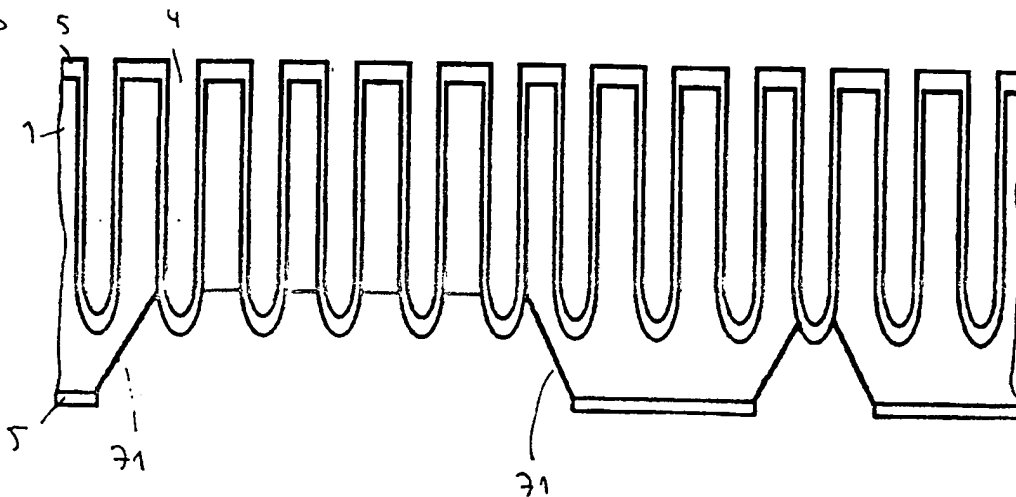
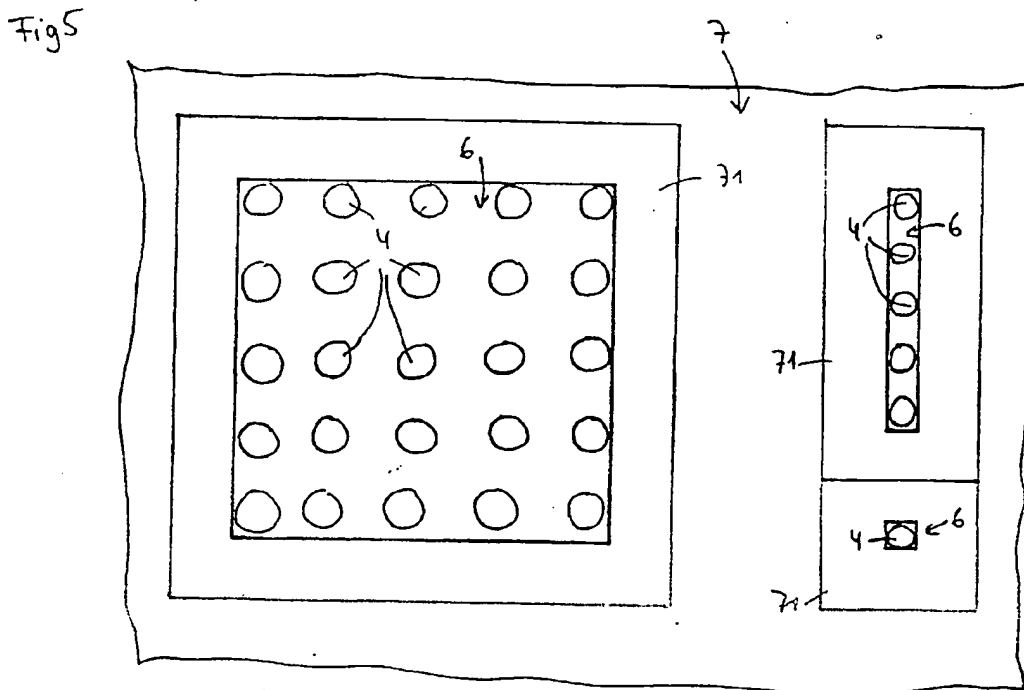
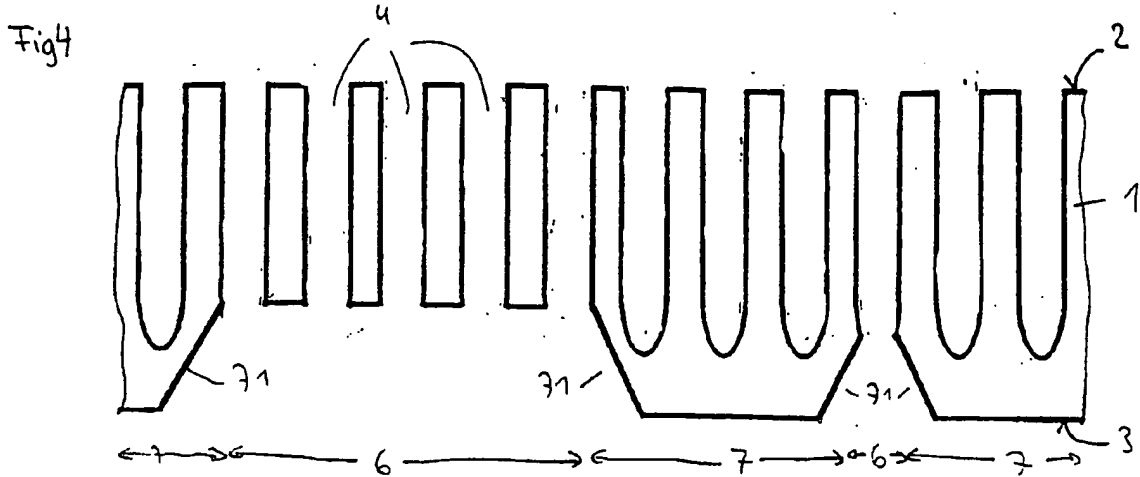


Fig3





DERWENT-ACC-NO: 2000-000479

DERWENT-WEEK: 200236

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Perforated workpiece especially an optical or mechanical filter with micron or sub-micron size pores

INVENTOR: LANGE, G; LEHMANN, V ; OTTOW, S ; REISINGER, H ; STENGL, R ; WENDT, H

PATENT-ASSIGNEE: SIEMENS AG[SIEI], INFINEON TECHNOLOGIES AG[SIEI], INFINEON

TECHNOLOGIES AG[INFN]

PRIORITY-DATA: 1998DE-1020756 (May 8, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
--------	----------	----------	-------	----------

DE 19820756 C1	November 11, 1999	N/A	006	B26F 001/26
----------------	-------------------	-----	-----	-------------

JP 2002514689	May 21, 2002	N/A	014	C25F 003/12
---------------	--------------	-----	-----	-------------

W	November 18, 1999	G	000	C25F 003/12
---	-------------------	---	-----	-------------

WO 9958746 A1	March 21, 2001	G	000	C25F 003/12
---------------	----------------	---	-----	-------------

EP 1084285 A1	June 25, 2001	N/A	000	C25F 003/12
---------------	---------------	-----	-----	-------------

KR 2001052320

A

DESIGNATED-STATES: JP KR US AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT S

E DE FR GB IT NL

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
--------	-----------------	---------	-----------

DE 19820756C1	N/A	1998DE-1020756	May 8, 1998
---------------	-----	----------------	-------------

JP2002514689W	N/A	1999WO-DE01292	May 3, 1999
---------------	-----	----------------	-------------

JP2002514689W	N/A	<u>2000JP-0548533</u>	<u>May 3, 1999</u>
---------------	-----	-----------------------	--------------------

JP2002514689W	Based on	WO 9958746	N/A
---------------	----------	------------	-----

WO 9958746A1	N/A	1999WO-DE01292	May 3, 1999
--------------	-----	----------------	-------------

EP 1084285A1	N/A	1999EP-0929077	May 3, 1999
--------------	-----	----------------	-------------

EP 1084285A1	N/A	1999WO-DE01292	May 3, 1999
--------------	-----	----------------	-------------

EP 1084285A1	Based on	WO 9958746	N/A
--------------	----------	------------	-----

KR2001052320A	N/A	2000KR-0712422	November 7, 2000
---------------	-----	----------------	------------------

INT-CL (IPC): B26F001/26; C25F003/02 ; C25F003/12

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19820756C

BASIC-ABSTRACT: NOVELTY - A perforated workpiece, comprising a silicon substrate (1) having a first region (6) with through-pores (4) and a second region (7) with blind pores, is new.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for producing a perforated workpiece by electrochemically etching one face (2) of a silicon substrate (1) to form pores (4) of depth less than the substrate thickness, providing the opposite substrate face (3) with a mask layer which exposes first regions (6) of this opposite substrate face, etching the exposed face regions (6) to the bottoms of the pores (4) and then removing the mask layer.

USE - E.g. as an isoporous membrane, a back-flushing filter, catalyst support, reagent support, battery or fuel cell electrode, nozzle plate, tubular grating or filter for electromagnetic waves such as light or microwaves, especially as an optical or mechanical filter with micron or sub-micron size pores.

ADVANTAGE - The incompletely perforated second regions provide the perforated workpiece with increased strength and stability in an inexpensive manner, so that the risk of breakage during mounting is reduced.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows a cross-sectional view of a perforated workpiece according to the invention.

Silicon substrate 1

Substrate front face 2

Substrate back face 3

Pores 4

First region 6

Second region 7

CHOSEN-DRAWING: Dwg.4/5

DERWENT-CLASS: L03 P62 X16

CPI-CODES: L03-E01B; L03-E04; L03-G02; L03-H;

EPI-CODES: X16-E06A;

----- KWIC -----

Patent Serial Number - PFPN:

19820756

Document Identifier - DID:

DE 19820756 C1